

СТРУКТУРЫ КРУСТАЛЛОВ С КАРБАМИДОМ

. Н. Куркутова, Т. Ф. Рау

Карбамид $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ активно взаимодействует с солями щелочных, щелочно-земельных и особенно переходных металлов, образуя комплексы. В последние годы свойства и структуры кристаллов с карбамидом изучаются различными физико-химическими методами: ИК-спектроскопия, электронно-парамагнитный резонанс, термография, рентгеноструктурный анализ. Накопление опытных фактов и закономерностей позволит проникнуть в механизм взаимодействия атомов данных объектов, выявить и понять характер взаимодействия карбамида с различными комплексообразователями и анионами. Важно установить конфигурацию и структурную роль молекул $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ в соединениях по мере увеличения их числа в структуре. В ходе структурных исследований, проводимых методами рентгеноструктурного анализа, раскрываются надлежащим образом следующие вопросы: 1. способ присоединения молекул карбамида к атому-комплексообразователю, 2. взаимодействие их с анионами, 3. конфигурация молекул $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ их угловые и линейные характеристики в соединениях с органическими и неорганическими компонентами, 4. формы координационных полиэдров различных металлов в карбамидных комплексах, 5. влияние карбамидного аддукта на общее строение различных классов соединений (сульфатов, нитратов и т. д.).

Нами исследовано методами рентгеноструктурного анализа свыше десяти карбамидных соединений в частности исследована группа нитратов, молекулы которых содержат разное число карбамидных молекул (от 2 до 10):

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, где $n=2, 4, 10$ и $m=4, 2, 0$.

В данной статье кратко изложены основные результаты рентгеноструктурного исследования трех комплексных соединений с карбамидом.

Структура $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (нитрат диаквотетракарбамида кобальта (II) имеет моноклинную ячейку с размерами: $a=6,95$; $b=17,86$; $c=7,61$; $\beta=85^\circ$; $Z=2$. Пространственная группа $C_{2vh} = P2_1/n$ определяется по систематическим погасаниям однозначно. Экспериментальным материалом для определения атомной структуры служили интенсивности отражений на вайсценбергограммах $\text{окI} - 5\text{кI}$, $\text{hOI} - 41\text{I}$, $\text{hKO} - \text{hk5}$ полученных с монокристалла на неотфильтрованном молибденовом излучении. Интенсивности дифракционных рефлексов

оценивались визуально, далее с учетом кинематического и поляризационного факторов пересчитывались в экспериментальные структуры амплитуды F_{hk}

Модель атомной структуры найдена путем анализа трехмерной функции Патерсона, рассчитанной на электронно-вычислительной машине. Для характеристики пиков по величине их мощности была произведена по Бюргеру [1] калибровка пиков патерсоновской функции. Нулевой пик составил 549 относительных единиц, откуда при масштабе $M=549$ имеем $(\sum_i f_i^2)_3 = 63$. Величина теоретического начального максимума составляет $(\sum_i f_i^2)_r = 4014$. Результат калибровки представлен в таблице.

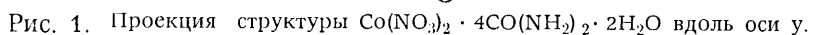
Таблица

Калибровка пиков патерсоновского синтеза соединения $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Вектор	$f_i \cdot f_j$	Мощность пика на патерсоновском синтезе
Co — Co	729	12
Co — O	216	3,5
Co — N	189	3,
Co — C	162	2,6
O — O	64	1,02
O — N	56	0,9
O — C	48	0,8
N — N	49	0,8
N — C	42	0,7
C — C	36	0,6

Из таблицы следует, что максимальную величину составляют пики связи [2] кобальта, затем пики взаимодействия [3] кобальта с другими атомами структуры. Учитывая кратность позиций пространственной группы $P2_1/n$ и число формульных единиц в ячейке ($Z=2$), естественно было поместить атомы Co в центрах симметрии с координатами (0,0,0; 1/2, 1/2, 1/2). При нахождении координат более легких атомов оказался весьма полезным метод ромбов [4], который позволяет провести совместный анализ пиков связи и взаимодействия для каждой пары неэквивалентных атомов. В основе этого метода лежит представление основной системы $\rho(xyz)$ в виде системы n отрезков (n -кратность группы), соединяющих пары неэквивалентных атомов. Окончательно модель структуры уточнялась методом последовательных рядов Фурье и методом наименьших квадратов (в изотропном приближении).

Основные черты структуры $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ видны на рис. 1. Структуру можно отнести к островному типу. Два атома Co располагаются в центрах симметрии внутри октаэдров, образованных четырьмя атомами O от карбамидных групп $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ и двумя H_2O (внутренняя координационная сфера). Молекулы воды находятся в транс-положении друг к другу. Монодентатные лиганды $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$



Вторая исследованная нами структура $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10 \text{Co}(\text{NH}_2)_2$ нитрат декакарбамида кобальта (II)-характеризуется триклинной ячейкой с параметрами $a=11,92$; $b=9,89$; $c=7,35$; $\alpha=85,0^\circ$; $\beta=94,8^\circ$; $\gamma=98,5^\circ$ $Z=1$, пространственная группа $P1$. Трехмерный набор независимых ненулевых структурных факторов (~ 1800) получен из рентгенофотометрических разверток слоевых линий $h0l - h4l$, $okl - hko - hk4$. Нитенсивности отражений оценивались микрофотометром МФ—2.

621

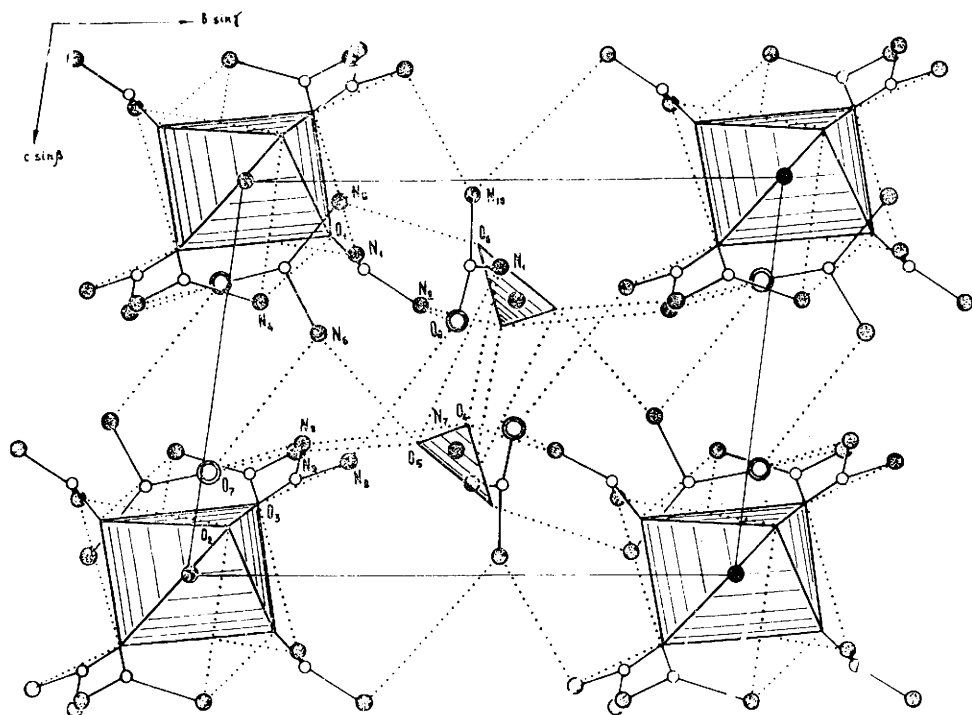


Рис. 2. Проекция структуры $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10 \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ на плоскость yz .

сона представляет собой совокупность векторов, с равной вероятностью попадающих в любую точку (область) патерсоновской ячейки. Значительные координаты всех атомов в элементарной ячейке получены из серии синтезов электронной плотности, далее уточнены методом наименьших квадратов.

Структура $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10 \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ построена из комплексных катионов $[\text{Co}(\text{OCN}_2\text{H}_4)_6]^{2+}$, анионов NO_3^- и внешнесферных молекул $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, которые объединены в единый каркас сложной системы водородных связей (рис. 2). Атомы Co расположены в центрах инверсии внутри октаэдров, образованных атомами O шести молекул карбамида $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Внешняя координационная сфера представлена двумя треугольниками NO_3 и чертырьмя $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

Изучение атомного строения карбамидных соединений кобальта было продолжено нами на кристаллах $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, имеющих в своем составе две молекулы карбамида. Параметры триклинной ячейки оказались следующими: $a=5,12$; $b=7,16$; $c=9,84$; $\alpha=80,2^\circ$; $\beta=96,8^\circ$; $\gamma=110,5^\circ$; $Z=1$; пространственная группа P1. Необходимый для определения структуры экспериментальный материал (около 1800 отражений) получен из вайсенбергограмм $h0\ 1 - h5\ 1$, $0k1 - 3k1$, $h\ k\ 0 - h\ k\ 1$.

Структура нитрата тетраакводикарбамида кобальта (II) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ определена методом тяжелого атома с учетом характерных кристаллохимических закономерностей, найденных ранее.

Как и в предыдущих структурах координация металла-октаэдрическая. Лигандами кобальта являются две карбамидные группы, находящиеся в транс-положении относительно друг друга, и четыре молекулы воды, расположенные в экваториальной плоскости. Сложная система Н-связей объединяет структурные единицы в трехмерный мотив (на рисунках Н-связи показаны штриховыми линиями).

Полное рентгеноструктурное исследование этих трех и других карбамидсодержащих нитратов кобальта с разным числом молекул $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ в элементарной ячейке позволяет сделать некоторые обобщения и выводы.

Прежде всего во всех изученных координационных соединениях молекулы $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, являясь монодентатными лигандами, входят в координационную сферу металла. Присоединение карбамидных групп осуществляется через атом кислорода, а не азота. Линейные и угловые искажения Со-полиэдров незначительны. Межатомные расстояния и валентные углы в кристаллической и координационной карбамиде, входящем в состав сложных соединений, несколько различны.

Группы NO_3^- в изученных нами соединениях представляют собой плоские, деформированные треугольники, средние межатомные расстояния и валентные углы в которых соответствуют литературным данным. Во всех структурах NO_3^- не входит в координационную сферу.

Отдельные фрагменты в структурах объединяются в единое целое трехмерной системой Н-связей, донорами протонов в которых являются молекулы $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ и H_2O . Наличие большого числа Н-связей в структурах объясняет некоторые физические свойства кристаллов: хрупкость, разрушение в рентгеновских лучах, неустойчивость во внешней среде.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Бюргер. Структура кристаллов и векторное пространство, изд-во ИЛ, М. 1961.
2. Д. Начкеч. J. chem. Phys., 4, 381, 1936.
3. С. В. Борисов. Ж. Кристаллогр., 9, 603, 1964.
4. Э. А. Кузьмин, В. Головачев, Н. В. Белов. ДАН СССР, **192** 86, 1970.
5. Э. А. Кузьмин, В. В. Илюхин, Н. В. Белов, Ж. Структурн. химии, **12**, 643, 1971.